

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-79366
(P2001-79366A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 0 1 D 65/06		B 0 1 D 65/06	4 D 0 0 6
65/02	5 2 0	65/02	5 2 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-257774	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成11年9月10日 (1999.9.10)	(72) 発明者	大豊 武彦 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	森 吉彦 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		F ターム (参考)	4D006 GA03 GA06 GA07 HA01 JA31A JA35A JA56A KA43 KA63 KC03 KC14 KC16 KD22 KD24 KE02Q KE02R MA01 MA22 MA31 PB04 PB05 PB08

(54) 【発明の名称】 膜を洗浄する方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、河川水、湖沼水、地下水、貯水、下水二次処理水、工場排水、下水等を原水として多孔膜で汙過する際、膜を傷つけずに効果的に洗浄を行い、高い汉過流速を維持することを目的とする。

【解決手段】 原水側に気体を導入して膜を揺動させると同時に、汉液側から、加圧した次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素の少なくとも1以上を含む液体または気体で逆流洗浄することを特徴とする膜の洗浄方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔膜の洗浄方法において、原水側に気体を導入して膜を揺動させると同時に、汙液側から、加圧した次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素の少なくとも1以上を含む液体または気体で逆流洗浄することを特徴とする膜を洗浄する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、上水道や工業用水、あるいは下水二次処理水の汙過処理、および下水、排水の汙過処理に用いられる膜の洗浄方法に関するものであり、膜の損傷を起こさず高い洗浄回復性が得られる結果、高い汙過流束が維持できるというものである。

【0002】

【従来の技術】種々の原水の汙過に用いられる汙過膜は、汙過精度に優れる為、各種の汙過装置に用いられている。しかし、汙過の継続に伴い原水中の有機物等の除去対象物質が膜面に付着し、表面の孔を閉塞するため徐々に汙過性能が低下し、ついには汙過できなくなってしまう。そこで、汙過性能を維持するための膜の洗浄方法として膜の汙過方向とは逆方向から汙水あるいは清澄水を噴出させて膜の汙過面の付着物を除去する逆流洗浄が用いられている。あるいは、よりその効果を高めるため逆流洗浄水に次亜塩素酸ソーダを添加したり、特開平4-310220号公報に示されているように、オゾン水を用いて逆流洗浄する方法や特開昭60-58222号公報に開示されているオゾン化加圧空気で逆流する方法が知られている。さらには特開昭63-42703号公報に開示されているように、オゾン化空気を中空糸膜の原水側に気泡として注入する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の逆流洗浄のみによる洗浄方法では、逆流洗浄水は、孔の閉塞が軽微な、即ち水力学的抵抗が少ない部分に優先的に流れるため、閉塞が軽微な部分は洗浄されるが、完全に閉塞した孔にはほとんど逆流水が流れないため洗浄されない。従って膜面全体が洗浄できず、逆流洗浄後も十分に汙過性能が回復しないという問題があった。又、膜表面の付着物質が多い場合は、逆流洗浄時の圧力だけでは厚い付着層を剥離できず、洗浄回復性が不十分であった。

【0004】一方、原水側に気泡を導入する方法は、特に導入された気泡により膜が揺動し、膜同士が触れ合うことにより膜表面の付着物質が掻き落とされることにより洗浄が行われるため、その効果は逆流洗浄よりも大きい。しかし、逆に膜同士のこすれによってむしろ付着物質が孔内に押し込まれ、かえって孔の閉塞が生じたり、あるいは膜表面がこすられる結果、孔が押しつぶされてしまい、かえって汙過性能が低下するという問題があった。即ち、膜を傷つけずに効果的に洗浄を行い、高い汙過流束を維持する方法は未だ見いだされていない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、膜の洗浄方法について鋭意検討した結果、以下の発明を完成するに至った。すなわち本発明は、多孔膜の洗浄方法において、原水側に気体を導入して膜を揺動させると同時に、汙液側から、加圧した次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素の少なくとも1以上を含む液体または気体で逆流洗浄することを特徴とする膜を洗浄する方法である。

【0006】以下に本発明の詳細を述べる。本発明の対象となる原水は、河川水、湖沼水、地下水、貯水、下水二次処理水、工場排水、下水などである。従来、上記の様な原水を膜で汙過すると、該原水中に含まれる、使用する膜の孔径以上の大きさの懸濁物質や有機物は膜で阻止され、いわゆる濃度分極やケーキ層を形成すると同時に、該原水中の有機物は膜を目詰まりさせたり、あるいは膜内部の網状組織に吸着する。その結果、原水を汙過した際の膜の汙過流束は、清澄水を汙過した際のそれに比べて数分の1から数十分の1にまで低下してしまい又、汙過の継続に従って汙過流束は徐々に低下していく。

【0007】これらの膜を閉塞する物質は、一般に無機物粒子の周りを有機物が覆った状態で原水中に存在し、表面の有機物による付着力で膜表面に強固に付着する。このため通常行われる膜汙水や清澄水を用いた水压を利用した逆流洗浄では、強固に付着した物を剥離できず、その洗浄回復効果は小さい。これに対し、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素の少なくとも1以上を含む液体または気体で逆流洗浄を行うと、その酸化力により、膜に付着した物質表面の有機物が酸化分解あるいは変性され、膜表面から剥離し易くなる。しかし、これら液体、気体の逆流洗浄のみでは、前述したように、閉塞が軽微な部分は十分に洗浄されるが、完全に閉塞したり、あるいは付着層が厚い部分は、やはり十分な洗浄が行えない。

【0008】そこで、原水側に気体を導入し膜を揺動させると同時に、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素の少なくとも1以上を含む液体または気体による逆流洗浄することにより、より効果的に付着物質を剥離することができる。また、通常原水側に気泡を導入して洗浄を行うと、膜同士が擦れ合い洗浄効果は高いものの、同時に膜表面に傷が付き、かえって透過流束が低下する場合がある。しかし、本発明のように、逆流洗浄と同時に気体を導入すると、逆洗による水流または気流により膜同士の距離が離れ、過度にこすり合わされるのを防ぐ。同時に、通常、膜と膜の間に詰まり易い、膜表面から脱落した付着物質も排出されやすくなる。

【0009】以上のように、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素の少なくとも1以上を含む液体または気体による逆流洗浄と同時に、原水側に気体を導入

することにより、膜の傷つきを起こさずに効果的に洗浄できる。以下各々詳細に述べる。

【0010】〔多孔膜〕多孔膜としては、膜の素材として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン；テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（EPE）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロトリフルオロエチレン（PCTFE）、クロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ4フッ化エチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド等のスーパーエンジニアリングプラスチック；酢酸セルロース、エチルセルロース等のセルロース類；ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコールの単独及びこれらの混合物、また、セラミック等の無機膜が挙げられる。特に、フッ素系樹脂性膜、無機膜が、耐酸化性に優れるため好ましいが、特に、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）膜を使用すれば好ましい。

【0011】このような多孔膜のうち、その孔径領域が逆浸透膜、ナノフィルター、限外濾過（UF）膜、精密濾過（MF）膜であるものが使用し得るが、基本的に高い濾過流量を有する、限外濾過（UF）膜、精密濾過（MF）膜を使用するのが好ましく、特に、精密濾過（MF）膜を使用するのが好ましい。例えば、平均孔径が0.001～1 μ mの膜が好ましく、平均孔径0.05～1 μ mの膜がさらに好ましい。多孔膜の形状としては、中空糸状、平膜状など任意の形状を用いることができるが、単位体積当たりの膜面積が大きくとれる中空糸状が好ましい。中空糸状膜の形状としては、ストレート中空糸膜、ウェーブがついた中空糸膜などがあるが、ウェーブがついた中空糸膜の方が、濁質の排出性など理由から好ましい。一般に、濾過は膜を収納したモジュールを用いて行われる。

【0012】〔膜モジュール〕この発明で使用される膜モジュールは、配管等を介して接続される中空糸膜モジュールに加え、管板のあるタンクや外郭ハウジングに挿入・配置する事によって使用される、カートリッジ型膜モジュールも含まれる。

【0013】また、膜モジュールの両側端部接着固定に使用される熱硬化性樹脂の例を挙げると、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーンゴム等である。また、これらの樹脂にシリカ、カーボンブラック、フッ化カーボン等のフィラーを混入させる事により、樹脂隔壁部の強度向上及び硬化収縮の低減をはかっても良い。膜モジュールのモジュールケースに使用される材質を例示する

と、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、PFA、FEP、EPE、ETFE、PCTFE、ECTFE、PVDF等のフッ素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素樹脂；ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリフェニルエーテル樹脂、PMMAなどのアクリル樹脂、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体樹脂（ABS）、アクリロニトリルースチレン共重合体樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂の単独及びこれらの混合物、及び、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属が挙げられる。

【0014】〔多孔膜の濾過方法〕濾過方式としては、全量濾過方式でもクロスフロー濾過方式でもよい。また、加圧濾過方式でも陰圧濾過方式でもよいが、加圧濾過方式がより高い濾過流量が得られるため好ましい。また、内圧濾過、外圧濾過のどちらでもよいが、外圧濾過の方が、エアスクラビングの効果が大きいので好ましい。

【0015】〔多孔膜の洗浄方法〕本発明は、原水側に気体を導入すると同時に、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素のいずれか1つ以上を含む液体または気体によって、膜の濾液側から逆流洗浄するものである。液体と気体の混合物を用いて逆流洗浄することも含まれる。洗浄操作は濾過を中断して行う。

【0016】逆流洗浄水への次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素等の酸化剤の添加方法は、気体や液体の状態で濾水タンクなどに直接投入しても良いし、あるいは水溶液として、濾水タンクから多孔膜に至る配管の途中でエジェクターやラインミキサーを用いて添加しても良い。気体状態で導入する場合は、逆洗タンクの適宜位置に設けた散気管等を介して行えば良い。あるいはUチューブ式を用いることもできる。また、他の構成として、多孔膜に逆流洗浄水を誘導する管の途中で、エジェクター方式またはラインミキシング方式で気体を添加しても良い。

【0017】逆流洗浄水中の酸化剤の濃度は、0.05mg/リットル以上50重量%以下の範囲が好ましい。これより濃度が低い場合は、酸化が十分に進まないため、洗浄効果が十分に得られ難い。一方、濃度がこの範囲を超えると、薬品のコストが高くなりすぎる。濃度範囲は、好ましくは0.1mg/リットル以上20重量%以下、さらに好ましくは0.1mg/リットル以上10重量%以下である。濾過とエアスクラビング、逆流洗浄のそれぞれの時間は、適宜選択出来、濾過流量の回復性と、濾過水の回収率を勘案して、適宜決めればよい。通常、洗浄と洗浄の間の濾過時間の1/10000～1/5の時間をエアスクラビング、逆流洗浄の時間にあてる

事が好ましい。1/10000より頻度が少ないと洗浄効果が少なく、1/5より頻度が多いと、汚水の回収率が悪くなり、好ましくない。

【0018】気体の導入は、膜面の原水側に気体を送り込み、膜面を振動させることにより膜の洗浄を行うものである。本発明においては、膜面に吸着した有機物が逆流洗浄水に含まれる酸化剤により分解あるいは変性されて非吸着性物質となるため、膜の孔を閉塞する非吸着性の物質（有機物、無機物）が、気体の導入により有効にふり落とされ、大きな洗浄効果が得られる。エアスクラビングの供給エアの単位時間あたりの流量は標準状態において、単位時間あたりの汚過流量の0.1~20倍の流量を供給するのが好ましく、0.5~10倍の流量であることがより好ましい。これらの流量以下では、洗浄効果が低く、これら流量以上では、膜の乾燥等が起こる可能性がある。

【0019】逆流洗浄の気体、液体、気体及び液体の単位時間あたりの逆洗流量は、汚水回収率と膜擦れ合い防止とのかね合いから、単位時間あたりの汚過流量の0.01~10倍の流量が好ましく、0.1~3倍の流量が特に好ましい。これら逆洗流量より低いと、膜の擦れ合いを防止する効果が低く、洗浄の効果も低くなり、これら単位時間あたりの逆洗流量より、流量が高いと、汚水の回収率低くなり、好ましくない。

【0020】本発明によれば、原水側に気体を導入する際は常に逆流洗浄と同時に進行し洗浄効果が高いが、気体の導入（同時に逆流洗浄）に先立ち逆流洗浄のみを行っても良い。あるいは気体の導入（同時に逆流洗浄）を行った後、逆流洗浄のみを行っても良い。さらに、同時に原水を導入しながら気体を導入し同時に逆流洗浄しても良いし、原水を導入せずに行っても良い。あるいは、これらを交互に組み合わせても良い。気体の導入（同時に逆流洗浄）に先立ち原水のみ導入を行っても良い。あるいは気体の導入（同時に逆流洗浄）を行った後原水のみ導入を行っても良い。本発明は、上述のごとく構成したので、高い膜汚過流量で、高品質の処理水が得られる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例を用いて説明する。

【0022】

【実施例1】原水1として、濁度が1~5度、水温が12~15℃の河川表流水を用いた。図1に示すように、原水1は循環タンク2を経て原水供給ポンプ3により膜モジュール4へ圧送され、得られた汚過水は汚水タンク5に貯められる。逆洗時に、汚水タンク5中の汚過水は逆洗ポンプ6により膜モジュール4に送られるが、この途中の配管で、酸化剤タンク8に貯められた次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、酸化剤送液ポンプ9を用いてラインミキサーを使用して注入した。また、エアバブリン

グは、コンプレッサー7で発生した空気を、膜モジュール4の原水側（1次側）へ供給して行った。

【0023】膜モジュール4は、特開平3-215535号公報に基づいて作製した内径が0.7mmφ、外径が1.25mmφ、平均孔径0.1μmのPVDf（ポリフッ化ビニリデン）製中空糸状精密汚過（MF）膜を1m長、3インチ径のPVC（ポリ塩化ビニル）ケーシングに納めた外圧式モジュールである。当該モジュールの膜面積は7.0m²、モジュール汚過圧が50kPaの時の清澄水汚過流量は毎時1.8m³である。

【0024】汚過は膜モジュール4へ原水1を一定圧力で供給する定圧汚過とし、また、膜汚過水量と循環水量の比を1対1としたクロスフロー方式で行った。運転条件は、汚過を20分間行った後、次亜塩素酸ナトリウム濃度3mg/リットルの次亜塩素酸ナトリウム含有汚水による逆流洗浄を20秒間行うという操作を繰り返し、1時間毎に次亜塩素酸ナトリウム濃度3mg/リットルの次亜塩素酸ナトリウム含有汚過水による逆流洗浄と毎時2Nm³の空気によるエアスクラビングを同時に2分間行った。

【0025】上記運転条件で1ヶ月間運転した後の膜汚過水量は、4.5m³/m²/日であった。また、運転後の膜モジュールを解体し、単糸を次亜塩素酸ナトリウムと苛性ソーダの混合液と稀酸と硝酸の混合液で薬品洗浄した後、純水透水量を測定したところ、未使用の膜の透水量の97%に相当する透水量であり、膜外表面を倍率5,000倍の走査型電子顕微鏡で観察した結果、膜の外表面の傷つきは軽微であった。

【0026】

【実施例2】実施例1において、膜汚過の運転条件を、汚過を60分間行った後、次亜塩素酸ナトリウム濃度3mg/リットル含有汚過水による逆流洗浄と空気を用いたエアスクラビングを同時に2分間行う運転方式に変更した。12ヶ月後の膜汚過流量は4.3m³/m²/日であった。また、運転後の膜モジュールを解体し、単糸を次亜塩素酸ナトリウムと苛性ソーダの混合液と稀酸と硝酸の混合液で薬品洗浄した後、純水透水量を測定したところ、未使用の膜の透水量の95%に相当する透水量であり、膜外表面を倍率5,000倍の走査型電子顕微鏡で観察した結果、膜の外表面の傷つきは軽微であった。

【0027】

【実施例3】実施例1において、膜汚過の運転条件を、次亜塩素酸ナトリウム濃度3mg/リットル含有汚過水による逆流洗浄に変えて、二酸化塩素濃度3mg/リットル含有汚過水を用いて実施例1と同様の実験を行った。1ヶ月後の膜汚過流量は4.5m³/m²/日であった。また、運転後の膜モジュールを解体し、単糸を次亜塩素酸ナトリウムと苛性ソーダの混合液と稀酸と硝酸の混合液で薬品洗浄した後、純水透水量を測定したところ、

ろ、未使用の膜の透水量の97%に相当する透水量であり、膜外表面を倍率5,000倍の走査型電子顕微鏡で観察した結果、膜の外表面の傷つきは軽微であった。

【0028】

【実施例4】実施例1において、膜汚過の運転条件を、次亜塩素酸ナトリウム濃度3mg/リットル含有汚過水による逆流洗浄に変えて、過酸化水素濃度3mg/リットル含有汚過水を用いて実施例1と同様の実験を行った。12ヶ月後の膜汚過流量は4.1m³/m²/日であった。また、運転後の膜モジュールを解体し、単糸を次亜塩素酸ナトリウムと苛性ソーダの混合液と蔞酸と硝酸の混合液で薬品洗浄した後、純水透水量を測定したところ、未使用の膜の透水量の97%に相当する透水量であり、膜外表面を倍率5,000倍の走査型電子顕微鏡で観察した結果、膜の外表面の傷つきは軽微であった。

【0029】

【比較例1】実施例2において、次亜塩素酸ナトリウム含有汚過水による逆流洗浄と空気を用いたエアースクラビングを同時に行うのに換えて、エアーのみのスクラビングを行って、実施例2と同様の実験を行った。6ヶ月後の膜汚過流量は2.5m³/m²/日であった。また、運転後の膜モジュールを解体し、単糸を次亜塩素酸ナトリウムと苛性ソーダの混合液と蔞酸と硝酸の混合液で薬品洗浄した後、純水透水量を測定したところ、未使

用の膜の透水量の80%に相当する透水量であった。膜外表面を倍率5,000倍の走査型電子顕微鏡で観察したところ、膜表面が荒れ、膜表面の開孔の一部が閉塞しており、透過水量の低下の要因と推定された。

【0030】

【比較例2】実施例2において、次亜塩素酸ナトリウム含有汚過水による逆流洗浄と空気を用いたエアースクラビングを同時に行うのに換えて、汚過水による逆流洗浄と空気を用いたエアースクラビングを同時に行って、同様の実験を行った。3ヶ月後の膜汚過流量は3.5m³/m²/日であった。また、運転後の膜モジュールを解体し、単糸を次亜塩素酸ナトリウムと苛性ソーダの混合液と蔞酸と硝酸の混合液で薬品洗浄した後、純水透水量を測定したところ、未使用の膜の透水量の93%に相当する透水量であった。膜外表面を倍率5,000倍の走査型電子顕微鏡で観察したところ、膜の外表面の傷つきは軽微であった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、膜を傷つけずに効果的に洗浄を行う事ができ、この結果、長期間に渡って高い膜汚過流速を維持することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜の洗浄方法を組み込んだ処理フローの一例を示したものである。

【図1】

